

51

Int. Cl. 2:

B 01 D 7/10

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



DE 28 18 100 A

11

# Offenlegungsschrift 28 18 100

21

Aktenzeichen: P 28 18 100.2

22

Anmeldetag: 25. 4. 78

23

Offenlegungstag: 9. 11. 78

31

Unionspriorität:

32 33 34

25. 4. 77 Großbritannien 17123-77

10. 8. 77 Großbritannien 33500-77

54

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung einer Oberflächenbeschichtung

71

Anmelder: Imperial Chemical Industries Ltd., London

74

Vertreter: Kneißl, R., Dipl.-Chem. Dr.rer. nat., Pat.-Anw., 8000 München

72

Erfinder: Backhouse, Alan James, South Ascot, Berkshire (Großbritannien)

DE 28 18 100 A 1

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen schützenden und/oder dekorativen Beschichtung auf der Oberfläche eines Substrats, dadurch gekennzeichnet, daß man
- (1) auf die Oberfläche eine Grundbeschichtungszusammensetzung aufbringt, die folgendes enthält:
- (A) ein filmbildendes Polymer mit Ausnahme eines Polyesterharzes oder eines Alkydharzes;
  - (B) ein flüchtiges organisches flüssiges Verdünnungsmittel, in welchem das Polymer gelöst ist;
  - (C) Polymermikroteilchen gemäß nachstehender Definition, welche in der Lösung des filmbildenden Polymers in dem flüssigen Verdünnungsmittel unlöslich und stabil dispergiert sind, und zwar in einer Menge von mindestens 10% des Gesamtgewichts des filmbildenden Polymers und der Mikroteilchen;
  - (D) Pigmentteilchen, die ebenfalls in der Lösung des filmbildenden Polymers in dem flüssigen Verdünnungsmittel dispergiert sind;
- (2) einen Polymerfilm aus der in der Stufe (1) aufgetragenen Beschichtungszusammensetzung auf der Substratoberfläche herstellt
- (3) auf die so erhaltene Grundbeschichtung eine transparente Oberbeschichtungszusammensetzung aufbringt, die folgendes enthält:
- (E) ein filmbildendes Polymer;
  - (F) eine flüchtige Trägerflüssigkeit für das Polymer ;
- und

- (4) einen zweiten Polymerfilm auf dem Grundbeschichtungsfilm aus der in Stufe (3) aufgetragenen Zusammensetzung herstellt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sich der Polymerfilm (A) von einem oder mehreren äthylenisch ungesättigten Monomeren ableitet.
  3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das filmbildende Polymer (A) ein Polymer oder Mischpolymer von einem oder mehreren Alkylestern der Acrylsäure oder Methacrylsäure ist.
  4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das filmbildende Polymer (A) ein Mischpolymer von Vinylestern von anorganischen oder organischen Säuren ist.
  5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das filmbildende Polymer (A) ein Celluloseester ist.
  6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das filmbildende Polymer (A) ein Stickstoffharz ist.
  7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymermikroteilchen (C) einen Durchmesser von 0,1 bis 5  $\mu\text{m}$  aufweisen.
  8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymermikroteilchen aus einem Acrylpolymer bestehen.
  9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymermikroteilchen aus einem Kondensationspolymer bestehen.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymermikroteilchen durch ein Verfahren der Dispersionspolymerisation von Monomeren in einer organischen Flüssigkeit, in welcher das resultierende Polymer unlöslich ist, in Gegenwart eines sterischen Stabilisators für die Mikroteilchen hergestellt worden sind.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der sterische Stabilisator ein Block- oder Pfropfmischpolymer ist, dessen Molekül eine Komponente enthält, die aus durch die organische Flüssigkeit solvatisierbaren Polymerketten besteht, und eine weitere Komponente enthält, die aus durch die organische Flüssigkeit nicht solvatisierbaren Polymerketten unterschiedlicher Polarität besteht, welche mit den Polymermikroteilchen verankert werden.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der sterische Stabilisator ein Pfropfmischpolymer ist, das ein nicht durch die organische Flüssigkeit solvatisierbares Polymergerüst und eine Vielzahl von Polymerketten aufweist, die vom Gerüst abhängen und durch die organische Flüssigkeit solvatisierbar sind.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikroteilchen weiter mit einem Polymer (in der Folge als Hilfspolymer bezeichnet) assoziiert worden sind, das in dem flüchtigen organischen flüssigen Bestandteil (B) der Grundbeschichtungszusammensetzung löslich und außerdem mit dem filmbildenden Polymerbestandteil (A) verträglich ist.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikroteilchen dadurch mit Hilfspolymer assoziiert worden sind, daß nach dem Dispersionspolymerisationsverfahren, durch welches die Mikroteilchen erhalten worden sind, unmittelbar anschließend mit der Polymerisation eines

weiteren Monomers, von welchem das herzustellende Hilfspolymer sich ableitet, in dem ursprünglichen inerten flüssigen Medium und in Gegenwart des ursprünglichen Stabilisierungsmittels fortgeführt wird.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymermikroteilchen durch eine wäßrige Emulsionspolymerisation von ungesättigtem Monomer hergestellt worden sind.
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikroteilchen weiter mit einem Hilfspolymer assoziiert worden sind.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymermikroteilchen (C) in einer Menge von 15 bis 35% des Gesamtgewichts des filmbildenden Polymers (A) und der Mikroteilchen (C) vorliegen.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Pigment (D) aus einem Metallflockenpigment besteht.
19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallpigment 5 bis 20% des Gesamtgewichts des filmbildenden Polymers (A) und der Mikroteilchen (C) ausmacht.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß der filmbildende Polymerbestandteil (E) der Oberbeschichtungszusammensetzung ein thermisch härtendes Acrylpolymer ist.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Stufe (2) dadurch ausgeführt wird, daß die Grundbeschichtungszusammensetzung auf dem

Substrat 1 bis 5 min bei einer Temperatur von 15 bis 30°C trocknen gelassen wird.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Grundbeschichtungs- und Oberbeschichtungszusammensetzungen durch Spritzen auf das Substrat aufgebracht werden.

PATENTANWALT  
DR. RICHARD KNEISSEL  
Widenmayerstr. 46  
D-8000 MÜNCHEN 22  
Tel. 089/295125

2818100  
24. April 1978

Mappe 24 446  
ICI Case Nr. PV.29504/29725

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED  
London / Großbritannien

---

Verfahren zur Herstellung einer Oberflächenbeschichtung

---

809845/0801

### B e s c h r e i b u n g

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von schützenden und dekorativen Beschichtungen auf Oberflächen, insbesondere auf den Oberflächen von Automobilkarosserien.

Es ist bekannt, insbesondere in der Automobilindustrie, Beschichtungszusammensetzungen zu verwenden, welche Metallpigmente enthalten. Es handelt sich dabei um sogenannte Metalleffektlacke, bei denen eine in Abhängigkeit vom Sichtwinkel unterschiedliche Lichtreflexion erzielt wird. Um diesen Metalleffekt zu maximieren, ist eine sorgfältige Formulierung der Beschichtungszusammensetzung sowohl hinsichtlich des filmbildenden Harzes als auch des flüssigen Mediums erforderlich. Es können Schwierigkeiten angetroffen werden, dieses Ziel zu erreichen und gleichzeitig einen hohen Grad von Glanz in der fertigen Lackierung, wie er üblicherweise in der Automobilindustrie gewünscht wird, hervorzurufen. Aus diesen Gründen gibt es ein Verfahren, bei welchem eine Metallackierung mit einem Doppelbeschichtungsverfahren hergestellt wird, bei dem zunächst auf die Oberfläche des Substrats eine Grundbeschichtung aufgebracht wird, die das Metallpigment enthält und so formuliert ist, daß sie einen optimalen Metalleffekt ergibt, worauf dann über diese Grundbeschichtung eine unpigmentierte Oberbeschichtung aufgebracht wird, welche den gewünschten Glanzgrad ergibt, ohne daß dabei die Eigenschaften der Grundbeschichtung verändert werden.

Ein wichtiges Kriterium für ein erfolgreiches Doppelbeschichtungsmetallacksystem besteht darin, daß keinerlei Neigung besteht, daß die Oberbeschichtung nach dem Aufbringen sich mit der vorher aufgetragenen Grundbeschichtung mischt oder sogar eine merkliche Lösungswirkung auf die letztere ausübt. Wenn dieses Erfordernis nicht erfüllt wird, dann kann der Metallpigmentierungseffekt stark beeinträchtigt werden. Im Prinzip könnte dieses Erfordernis dadurch erfüllt werden, daß man in der Grundbeschichtung bzw. der Oberbeschichtung filmbildende Materialien verwendet, die nicht.

809845/0801



miteinander verträglich sind. Es würde aber dann nicht die nötige Haftung zwischen den beiden Beschichtungen erhalten. Ein leichter praktikabler Weg, um dieses Erfordernis zu erfüllen, besteht darin, als Grundbeschichtung eine thermisch härtende Beschichtung zu verwenden und diese Beschichtung zumindest einer kurzen Härtingsbehandlung zu unterziehen, bevor die Oberbeschichtung aufgebracht wird, jedoch hat dies eine unerwünschte Komplizierung der Arbeitsweise zur Folge, da der Spritzvorgang durch einen Brennvorgang unterbrochen werden muß. Es ist sehr erwünscht, daß die Grundbeschichtung unter den im Spritzraum üblichen Bedingungen in nur wenigen Minuten so weit trocknet, daß sie nicht durch das Aufbringen der Oberbeschichtung beeinträchtigt wird.

Bei zweischichtigen Automobilmetallackierungen auf der Basis von Lösungen von Acrylpolymeren in flüchtigen organischen Lösungsmitteln ist zur Erreichung des zuletzt genannten Ziels ein Verfahren bekannt geworden, welches darin besteht, als Grundbeschichtung eine pigmentierte Lösung eines Acrylpolymeren, die einen Celluloseester enthält, wie z.B. Celluloseacetatbutyrat, und als Oberbeschichtung eine unpigmentierte Lösung eines bestimmten vernetzbaren Acrylnischpolymeren zusammen mit einem Vernetzungsmittel für dieses Mischpolymer aufzubringen. Die Grundbeschichtung wird auf das Substrat aufgebracht und die Oberbeschichtung wird anschließend daran aufgebracht, ohne daß die Grundbeschichtung irgendwie dazwischen gebrannt wird. Ein abschließendes Einbrennen wird dann zur Aushärtung der Oberbeschichtung durchgeführt.

Es wurde nunmehr gefunden, daß das Aufbringen einer klaren Oberbeschichtung auf eine pigmentierte Grundbeschichtung einer Doppelackierung zufriedenstellend erreicht werden kann, ohne daß man auf ein Zwischeneinbrennen zurückgreifen muß, wenn das in der Grundbeschichtung vorliegende Polymer einen Anteil an unlöslichen Polymermikroteilchen umfaßt.

Gegenstand der Erfindung ist also ein Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen schützenden und/oder dekorativen Beschich-

tung auf der Oberfläche eines Substrats, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man

- (1) auf die Oberfläche eine Grundbeschichtungszusammensetzung aufbringt, die folgendes enthält:
    - (A) ein filmbildendes Polymer mit Ausnahme eines Polyesterharzes oder eines Alkydharzes;
    - (B) ein flüchtiges organisches flüssiges Verdünnungsmittel, in welchem das Polymer gelöst ist;
    - (C) Polymermikroteilchen gemäß nachstehender Definition, welche in der Lösung des filmbildenden Polymers in dem flüssigen Verdünnungsmittel unlöslich und stabil dispergiert sind, und zwar in einer Menge von mindestens 10% des Gesamtgewichts des filmbildenden Polymers und der Mikroteilchen;
    - (D) Pigmentteilchen, die ebenfalls in der Lösung des filmbildenden Polymers in dem flüssigen Verdünnungsmittel dispergiert sind;
  - (2) einen Polymerfilm aus der in der Stufe (1) aufgetragenen Beschichtungszusammensetzung auf der Substratoberfläche herstellt;
  - (3) auf die so erhaltene Grundbeschichtung eine transparente Oberbeschichtungszusammensetzung aufbringt, die folgendes enthält:
    - (E) ein filmbildendes Polymer;
    - (F) eine flüchtige Trägerflüssigkeit für das Polymer;
- und

- (4) einen zweiten Polymerfilm auf dem Grundbeschichtungsfilm aus der in Stufe (3) aufgetragenen Zusammensetzung herstellt.

Der filmbildende Polymerbestandteil (A) der Grundbeschichtungszusammensetzung, die in der Stufe (1) des Verfahrens verwendet wird, kann aus irgendeinem der Polymere bestehen, von denen bekannt ist, daß sie sich für solche Beschichtungszusammensetzungen eignen, wobei jedoch Polyesterharze und Alkydharze ausgeschlossen sind. Eine geeignete Klasse besteht aus denjenigen Polymeren, die sich von einem oder mehreren äthylenisch ungesättigten Monomeren ableiten. Besonders brauchbare Mitglieder dieser Klasse sind die Acryladditionspolymere, die bei der Herstellung von Beschichtungen in der Automobilindustrie allgemein bekannt sind, das sind also Polymere oder Mischpolymere von einem oder mehreren Alkylestern der Acrylsäure oder Methacrylsäure, gegebenenfalls zusammen mit anderen äthylenisch ungesättigten Monomeren. Diese Polymere können entweder von der thermoplastischen Type oder der thermisch härtenden, vernetzenden Type sein. Geeignete Acrylester für beide Polymertypen sind z.B. Methylmethacrylat, Äthylmethacrylat, Propylmethacrylat, Butylmethacrylat, Äthylacrylat, Butylacrylat und 2-Äthylhexylacrylat. Geeignete andere mischpolymerisierbare Monomere sind Vinylacetat, Vinylpropionat, Acrylonitril, Styrol und Vinyltoluol. Wenn das Polymer von der vernetzenden Type sein soll, dann sind geeignete funktionelle Monomere, die zusätzlich zu den letzteren verwendet werden, Acrylsäure, Methacrylsäure, Hydroxyäthylacrylat, Hydroxyäthylmethacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, N-(Alkoxy-methyl)-acrylamide und N-(Alkoxy-methyl)-methacrylamide, wobei die Alkoxygruppe beispielsweise eine Butoxygruppe sein kann, Glycidylacrylat und Glycidylmethacrylat. Die Grundbeschichtungszusammensetzung kann in einem solchen Fall auch ein Vernetzungsmittel, wie z.B. ein Diisocyanat, ein Diepoxid oder insbesondere ein stickstoffhaltiges Harz, enthalten; d.h. also, ein Kondensat aus Formaldehyd mit einer stickstoffhaltigen Verbindung, wie z.B. Harnstoff, Thioharnstoff, Melamin oder Benzoguanamin, oder einen Niederalkyläther eines solchen Kondensats,

worin die Alkylgruppe 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthält. Besonders geeignete Vernetzungsmittel sind Melamin/Formaldehyd-Kondensate, in denen ein beträchtlicher Anteil der Methylolgruppen durch Umsetzung mit Butanol veräthert worden ist.

Für die Zwecke der obigen allgemeinen Definition wird das gegebenenfalls anwesende Vernetzungsmittel als Teil des filmbildenden Polymers (A) angesehen.

Die Grundbeschichtungszusammensetzung kann einen geeigneten Katalysator für die Vernetzungsreaktion zwischen dem Acrylpolymer und dem Vernetzungsmittel enthalten, wie z.B. eine sauer-reagierende Verbindung, beispielsweise saures Butylmaleat, saures Butylphosphat oder p-Toluolsulfonsäure. Alternativ kann die katalytische Wirkung durch die Einverleibung von freien Säuregruppen in das Acrylpolymer hervorgerufen werden, beispielsweise durch die Verwendung von Acrylsäure oder Methacrylsäure als Comonomer bei der Herstellung des Polymers.

Das Acrylpolymer kann durch Lösungspolymerisation des Monomers oder der Monomere in Gegenwart von geeigneten Katalysatoren oder Initiatoren, wie z.B. organischen Peroxiden oder Azoverbindungen, beispielsweise Benzoylperoxid oder Azodiisobutyronitril, hergestellt werden. Zweckmäßig wird die Polymerisation in der gleichen organischen Flüssigkeit, welche den Verdünnungsbestandteil (B) der Grundbeschichtungszusammensetzung bildet, oder in einer Flüssigkeit, welche einen Teil des Verdünnungsmittels bildet, ausgeführt. Alternativ kann das Acrylpolymer in einem gesonderten vorhergehenden Vorgang (z.B. durch wäßrige Emulsionspolymerisation) hergestellt und dann in einer geeigneten organischen Flüssigkeit gelöst werden.

Andere geeignete Mitglieder der Klasse von Polymeren, die sich von äthylenisch ungesättigten Monomeren ableiten, sind Vinylmischpolymere, das sind also Mischpolymere aus Vinylestern von anorganischen oder organischen Säuren, wie z.B. Vinylchlorid,

Vinylacetat und Vinylpropionat. Die Mischpolymere können gegebenenfalls teilweise hydrolysiert werden, um Vinylalkoholeinheiten einzuführen. Ein Beispiel für ein solches Mischpolymer ist dasjenige, das 91 Gew.-% Vinylchlorid, 6% Vinylalkohol und 3% Vinylacetat enthält und das von der Union Carbide Corporation unter dem Namen "Vinylite VAGH" vertrieben wird.

Das Polymer muß sich aber nicht von äthylenisch ungesättigten Monomeren ableiten, der Polymerbestandteil (A) der Grundbeschichtungszusammensetzung kann nämlich auch ein Celluloseester sein, wie z.B. Celluloseacetatbutyrat oder Cellulosenitrat. Insbesondere soll als geeignete Sorte eines Celluloseacetatbutyrats dasjenige erwähnt werden, das von der Eastman Kodak vertrieben wird und die Bezeichnung EAB 531-1 hat. Dieses Produkt besitzt einen Acetylgehalt von 5% und einen Butyrylgehalt von 50% und hat eine Viskosität von 1 bis 2 sec, gemessen durch das ASTM-Verfahren D-1343154T.

Eine weitere Polymertype, die als Bestandteil (A) verwendet werden kann, umfaßt die Stickstoffharze, die bereits in ihrer Rolle als Vernetzungsmittel für Acrylpolymeren der thermisch härtenden Type beschrieben wurden. Diese gleichen Harze können selbst als filmbildende Materialien verwendet werden. Für diesen Zweck sind die bevorzugten Harze wiederum Melamin/Formaldehyd-Kondensate, in denen ein beträchtlicher Anteil Methylolegruppen durch Umsetzung mit Butanol veräthert worden ist. Um die Härtung der Harze zu unterstützen, wird in die Grundbeschichtungszusammensetzung auch ein geeigneter Katalysator einverleibt, z.B. einer der oben bereits beschriebenen. Aus dem Obengesagten wird klar, daß als filmbildender Bestandteil (A) auch ein Gemisch eines thermisch härtenden Acrylpolymeren und eines Stickstoffharzes in solchen Verhältnissen verwendet werden kann, daß ein Teil von letzterem auch als Vernetzungsmittel und ein Teil als ergänzender Filmbildner wirkt.

Der in der Grundbeschichtungszusammensetzung vorliegende flüchtige organische flüssige Bestandteil (B) kann irgendeine Flüssig-

809845/0801

keit oder irgendein Gemisch von Flüssigkeiten sein, die üblicherweise als Polymerlösungsmittel in Beschichtungszusammensetzungen verwendet werden, wie z.B. aliphatische Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Hexan und Heptan, aromatische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Toluol und Xylol, und Erdölfraktionen mit verschiedenen Siedepunktsbereichen, die überwiegend aliphatisch sind, aber einen wesentlichen aromatischen Gehalt aufweisen, Ester, beispielsweise Butylacetat, Äthylenglycoldiacetat und 2-Äthoxyäthylacetat, Ketone, beispielsweise Aceton und Methylisobutylketon, und Alkohole, beispielsweise Butylalkohol. Die jeweils als Verdünnungsmittel (B) ausgewählte Flüssigkeit oder Flüssigkeitsmischung hängt von der Natur des filmbildenden Polymers (A) ab, und zwar entsprechend den Prinzipien, die in der Beschichtungstechnik allgemein bekannt sind, so daß das Polymer in dem Verdünnungsmittel löslich ist.

Die in der Grundbeschichtungszusammensetzung vorliegenden Polymermikroteilchen (C) sind Polymerteilchen von kolloidalen Abmessungen mit einem Durchmesser von 0,01 bis 10  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 0,1 bis 5  $\mu\text{m}$ . Das Polymer, aus denen die Mikroteilchen bestehen, muß in der Lösung des Polymers (A) in dem flüssigen Verdünnungsmittel (B) unlöslich sein. Diese Unlöslichkeit kann durch geeignete Auswahl der Zusammensetzung der Polymermikroteilchen erzielt werden, d.h. also, daß das Polymer ein solches sein soll, das von Haus aus in der Polymerlösung unlöslich ist. Diese Unlöslichkeit wird jedoch vorzugsweise dadurch erreicht, daß ein ausreichender Grad von Vernetzung in das Polymer eingeführt wird, das, wäre es nicht vernetzt, tatsächlich in der Lösung des Polymers (A) in dem Verdünnungsmittel (B) löslich wäre. Wenn die Unlöslichkeit der Mikroteilchen durch Vernetzen erreicht wird, dann wird es bevorzugt, daß der Vernetzungsgrad nicht größer ist, als er erforderlich ist, das Polymer unlöslich zu machen. Die Unlöslichkeit der Mikroteilchen in der Lösung aus Polymer (A) in dem Verdünnungsmittel (B) kann durch den folgenden Test ermittelt werden. Die Mikroteilchen (1 Gewichtsteil) werden 30 min mit dem Verdünnungsmittel (B) (100 Gewichtsteile) geschüttelt. Die Suspension wird dann bei

17000 U/min 30 min lang zentrifugiert. Die überstehende Flüssigkeit wird abdekantiert, und das zurückbleibende Polymer wird dann 30 min bei 150°C getrocknet, worauf sein Gewicht mit dem Gewicht der ursprünglichen Mikroteilchen verglichen wird. Dieser Test kann schwierig durchzuführen sein, wenn das spezifische Gewicht des Verdünnungsmittels in der Nähe oder über demjenigen der Mikroteilchen liegt, jedoch werden solche Verdünnungsmittel (wie z.B. chlorierte Lösungsmittel) normalerweise bei den in Betracht stehenden Zusammensetzungen nicht verwendet. Wenn das Ergebnis dieses Tests anzeigt, daß die Mikroteilchen eine brauchbare Unlöslichkeit in dem Verdünnungsmittel (B) alleine aufweisen, dann kann angenommen werden, daß die Teilchen zumindest eine gleiche Unlöslichkeit aufweisen, wenn das Polymer (A) ebenfalls anwesend ist. Es gäbe praktische Schwierigkeiten bei der tatsächlichen Ausführung des Tests mit der Lösung des Polymers (A) im Verdünnungsmittel (B).

Die Polymermikroteilchen können von verschiedener Type sein. Sie können beispielsweise aus einem Acryladditionspolymer bestehen, das sich von einem oder mehreren der gleichen Monomeren ableitet, die oben in Zusammenhang mit dem filmbildenden Polymerbestandteil (A) beschrieben wurden. Wenn es erwünscht ist, daß ein solches Polymer vernetzt wird, dann kann dies auf einem von zwei allgemeinen Wegen erreicht werden: (1) durch Einverleibung einer kleineren Menge eines Monomers, das in bezug auf die Polymerisationsreaktion polyfunktionsell ist, wie z.B. Äthylenglycoldimethacrylat oder Divinylbenzol, in die Monomere, von denen sich das Polymer ableitet; oder (2) durch Einverleibung kleinerer Mengen zweier weiterer Monomere, die Paare von chemischen Gruppierungen tragen, die während oder nach der Polymerisationsreaktion zu einer Reaktion miteinander veranlaßt werden können, wie z.B. Epoxy und Carboxyl (z.B. Glycidylmethacrylat und Methacrylsäure), Anhydrid und Hydroxyl oder Isocyanat und Hydroxyl, in solche Monomere. Alternativ können die Mikroteilchen aus einem Kondensationspolymer zusammengesetzt sein, beispielsweise aus einem Polyester, der aus einem mehrwertigen Alkohol und einer Polycarbonsäure hergestellt wird. Geeignete mehrwertige Alkohole sind Äthylenglycol, Propylen-

glycol, Butylenglycol, 1,6-Hexylenglycol, Neopentylglycol, Diäthylenglycol, Triäthylenglycol, Tetraäthylenglycol, Glycerin, Trimethylolpropan, Trimethyloläthan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Tripentaerythrit, Hexantriol, Oligomere von Styrol und Allylalkohol (wie sie beispielsweise unter der Bezeichnung RJ 100 von der Monsanto Chemical Company vertrieben werden) und die Kondensationsprodukte von Trimethylolpropan mit Äthylenoxid oder Propylenoxid (wie z.B. die Produkte, die im Handel als "Niax"-Triole bekannt sind). Geeignete Polycarbonsäuren sind Bernsteinsäure (oder deren Anhydrid), Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Maleinsäure (oder deren Anhydrid), Fumarsäure, Muconsäure, Itaconsäure, Phthalsäure (oder deren Anhydrid), Isophthalsäure, Terephthalsäure, Trimellitsäure (oder deren Anhydrid) und Pyromellitsäure (oder deren Anhydrid). Diese Polymere können gegebenenfalls durch die Anwesenheit von Materialien mit einer größeren Funktionalität als 2 in die Ausgangszusammensetzung vernetzt werden, obwohl in diesem Fall wegen der charakteristischen breiteren Molekulargewichtsverteilung der bei der Kondensationspolymerisation gebildeten Moleküle es schwierig sein kann, sicherzustellen, daß alle Moleküle in der Tat vernetzt sind.

Die chemischen Zusammensetzungen und der Grad der Vernetzung des Polymers der Mikroteilchen können derart sein, daß es einen Tg-Wert (Glas-Gummi-Übergangstemperatur) unter Raumtemperatur aufweist, in welchem Fall die Mikroteilchen eine gummiartige Natur aufweisen. Alternativ können sie so sein, daß der Tg über Raumtemperatur liegt, d.h. also, daß die Teilchen hart und glasig sind.

Wie bereits festgestellt, ist es nötig, daß die Polymermikroteilchen in der Lösung des filmbildenden Polymers der Grundbeschichtung im flüssigen Verdünnungsmittel stabil dispergiert sind. Mit dem Ausdruck "stabil dispergiert" ist gemeint, daß die Teilchen daran gehindert werden, auszuflocken oder zu aggregieren, und zwar aufgrund einer sich rund um die Teilchen erstreckenden sterischen Hülle von Polymerketten, die durch die erwähnte Lösung solvatisiert werden und sich deshalb in einem gestreckten Zustand be-



finien. In diesem Zusammenhang bedeutet der Ausdruck "solvatisiert", daß die fraglichen Polymerketten, wären sie unabhängige Moleküle, in der Lösung des filmbildenden

Polymers. Da jedoch die Ketten in der Tat an die Mikroteilchen an einem Punkt entlang ihrer Länge geknüpft sind, bleibt die sterische Hülle permanent mit den Teilchen verknüpft. Es wird darauf hingewiesen, daß die stabilisierenden Polymerketten, die in einem bestimmten Fall verwendet werden, unter Berücksichtigung der Natur des flüssigen Verdünnungsmittels und des betreffenden filmbildenden Polymers ausgewählt werden. Im allgemeinen bedeutet das, daß die Ketten einen ähnlichen Polaritätsgrad aufweisen wie das Verdünnungsmittel und das filmbildende Polymer, so daß die Kombination aus den letzteren von Haus aus ein Lösungsmittel für das Polymer ist, aus welchem die Ketten sich zusammensetzen. Da bei Automobillacken für Doppelbeschichtung, auf welche sich die

vorliegende Erfindung in erster Linie richtet, das flüssige Verdünnungsmittel zweckmäßig einen verhältnismäßig hohen Polaritätsgrad aufweist (da es beispielsweise einen beträchtlichen Anteil an "starken" Ester- und Ketonlösungsmitteln enthält), folgt, daß die stabilisierenden Ketten auf den Mikroteilchen üblicherweise eine solche Zusammensetzung besitzen, daß sie von Haus aus in dieser Type von Flüssigkeit löslich sind.

Die Art und Weise der Verankerung der stabilisierenden Ketten an den Mikroteilchen wird zweckmäßig in Verbindung mit Verfahren zur Herstellung der Teilchen in der Folge diskutiert.

Die Polymermikroteilchen können auf verschiedenen Wegen hergestellt werden. Vorzugsweise werden sie durch ein Verfahren der Dispersionspolymerisation von Monomeren in einer organischen Flüssigkeit, in welcher das resultierende Polymer unlöslich ist, in Gegenwart eines sterischen Stabilisierungsmittels hergestellt. Geeignete Verfahren zur Dispersionspolymerisation sind allgemein bekannt und in der Literatur ausführlich beschrieben. Was die Dispersionspolymerisation von äthylenisch ungesättigten Mono-

809845/0801

meren, wie z.B. Acryl- oder Methacrylsäureestern, Vinylestern und Styrol oder deren Derivaten, anbelangt, besteht das Verfahren grundlegend darin, die Monomere in einer inerten Flüssigkeit, in welcher die Monomere löslich sind, in welcher aber das resultierende Polymer unlöslich ist, in Gegenwart eines in der Flüssigkeit gelösten amphipathischen Stabilisierungsmittels oder eines polymeren Vorläufers, der durch Mischpolymerisation oder Aufpfropfen mit einem Teil der Monomeren in situ zu einem solchen Stabilisierungsmittel Anlaß geben kann, zu polymerisieren. Für eine allgemeine Erläuterung der obigen Prinzipien soll beispielsweise auf die GB-PSen 941 305, 1 052 241, 1 122 397 und 1 231 614 wie auch auf "Dispersion Polymerisation in Organic Media" von K.E.J. Barrett (John Wiley and Sons, 1975) hingewiesen werden. Geeignete äthyl- nisch ungesättigte Monomere sind Methylmethacrylat, Äthylmethacrylat, Butylmethacrylat, Äthylacrylat, Butylacrylat, 2-Hydroxyäthylacrylat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Styrol und Vinyltoluol. Die spezielle Herstellung von Dispersionen von vernetzten Additions- polymereteilchen kann dadurch erreicht werden, daß man in die ausgewählten Monomere Paare von Monomeren einverleibt, die (zusätzlich zu den polymerisierbaren ungesättigten Gruppen) solche Gruppen enthalten, die in chemische Reaktion miteinander treten können, wie z.B. die Epoxid- und Carboxylgruppen, die in Glycidylmethacrylat und Methacrylsäure vorhanden sind. Bei Durchführung der Verfahren, die besonders in den GB-PSen 1 095 288 und 1 156 012 beschrieben sind, können beispielsweise Teilchen erhalten werden, worin solche komplementäre Gruppen anwesend sind, die zwar zu diesem Zustand noch nicht miteinander reagiert haben, aber zu einer Reaktion miteinander veranlaßt werden können und dabei Vernetzungen bilden, indem man anschließend die Dispersion auf eine geeignete erhöhte Temperatur erhitzt. Vernetzte Additionspolymere können auch in Dispersion hergestellt werden, indem man in die der Dispersionspolymerisation unterliegenden Monomere einen kleineren Anteil eines Monomers einverleibt, das in bezug auf die Polymerisationsreaktion difunktionell ist, wie z.B. Äthylenglycoldimethacrylat oder Divinylbenzol.

Von den oben erwähnten ungesättigten Monomeren ist Methylmethacrylat eine gute Wahl, wenn es erwünscht ist, daß die Polymermikroteilchen einen hohen Tg-Wert aufweisen. Wenn die Mikroteilchen einen niedrigen Tg aufweisen sollen, dann kann Äthylacrylat oder Vinylacetat verwendet werden, jedoch kann es eine zweckmäßigere Alternative sein, Methylmethacrylat mit einem kleineren Anteil "erweichender" Monomere, wie z.B. Butylacrylat oder Butylmethacrylat, zu mischpolymerisieren. Es wird jedoch bevorzugt, daß die erweichenden Monomere 15 Gew.-% der gesamten Monomierzusammensetzung nicht überschreiten, da sonst das Risiko besteht, daß das resultierende Mischpolymer allzu löslich ist, sogar in Kohlenwasserstoffverdünnungsmitteln niedriger Polarität, als daß eine stabile Dispersion von Mikroteilchen erhalten werden könnte. Gewisse andere erweichende Monomere, wie z.B. 2-Äthoxyäthylacrylat oder 2-Äthoxyäthylmethacrylat, können gegebenenfalls in größeren Anteilen als 15 Gew.-% verwendet werden, jedoch sind solche Monomere nicht so leicht zugänglich als die entsprechenden niederen Alkylester.

Kleine Anteile an Comonomeren, die Carboxylgruppen aufweisen, wie z.B. Acrylsäure oder Methacrylsäure, können einverleibt werden (wenn die Mikroteilchen vernetzt werden sollen, dann würden diese Anteile über denjenigen liegen, die verwendet werden, um eine Vernetzung durch Reaktion mit einem coreaktiven Monomer, wie z.B. Glycidylmethacrylat, zu erreichen). Umgekehrt können kleine (zusätzliche) Anteile an Epoxidmonomer, wie z.B. Glycidylmethacrylat, einverleibt werden. Andere funktionelle Monomere, wie z.B. Hydroxyäthylacrylat oder Acrylamid, können ebenfalls in kleineren Mengen in die Monomere einverleibt werden, aus denen die Mikroteilchen hergestellt werden.

Die Herstellung von Dispersionen von Kondensationspolymeren ist beispielsweise in den GB-PSen 1 373 531, 1 403 794 und 1 419 199 beschrieben. Dort finden sich auch Beschreibungen über Verfahren zur Herstellung vernetzter Polymerteilchen. Die hier geltenden allgemeinen Prinzipien sind die gleichen, wie die oben im Zusammenhang mit Additionspolymerdispersionen beschriebenen, jedoch gibt

es einen Unterschied im Detail, der aus der im allgemeinen höherpolaren Natur der Monomere oder Ausgangsmaterialien, von denen sich die Kondensationspolymere ableiten, resultiert. Das heißt nämlich, daß die fraglichen Monomere im allgemeinen in der inerten Flüssigkeit, in welcher die Polymerisation ausgeführt werden soll, unlöslich sind. Demgemäß besteht die erste Stufe bei der Dispersionspolymerisation der Monomere darin, sie in der inerten Flüssigkeit entweder als Flüssigkeit oder als feste Teilchen in einen Zustand einer kolloidalen Dispersion zu bringen. In der zweiten Stufe findet die Polymerisation der Monomere in diesen Teilchen statt. Ein amphipathisches Stabilisierungsmittel ist in einer jeden Stufe erforderlich, erstens, um die Teilchen des Monomers zu stabilisieren, und zweitens, um die Teilchen des gebildeten Polymers zu stabilisieren, jedoch kann in geeigneten Fällen ein einziges Stabilisierungsmittel gefunden werden, das beide diese Funktionen erfüllt. Anstelle der Verwendung eines vorher hergestellten amphipathischen Stabilisierungsmittels kann bei diesem Verfahren ein geeigneter polymerer Vorläufer verwendet werden, der durch Mischpolymerisation oder durch Aufpfropfen mit einem Teil der zu polymerisierenden Monomeren zu einem solchen Stabilisierungsmittel in situ Anlaß geben kann. Es sei hier auf die GB-PA 19487/76 verwiesen.

Geeignete monomere Ausgangsmaterialien für die Herstellung von Mikroteilchen aus einem Kondensationspolymer sind solche, die für die Herstellung von solchen Polymeren durch Schmelz- oder Lösungspolymerisationstechniken bekannt sind. Beispielsweise sind im Falle von Polyester-mikroteilchen geeignete Materialien die mehrwertigen Alkohole und Polycarbonsäuren, die zuvor erwähnt wurden. Im Falle von Polyamid-mikroteilchen sind geeignete monomere Ausgangsmaterialien Aminosäuren, wie z.B. 6-Aminocapronsäure oder 11-Aminoundecylsäure, oder die entsprechenden Lactame, und/oder Polyamine, wie z.B. Äthylendiamin, Propylendiamin, Hexamethyldiamin, Diäthylentriamin, Triäthylentetramin oder Tris-(aminomethyl)-methan, in Verbindung mit den oben erwähnten Polycarbonsäuren. Es ist natürlich darauf hinzuweisen, daß sowohl im Falle von Poly-

ester- als auch im Falle von Polyamidmikroteilchen das zu polymerisierende Gemisch einen Anteil eines Ausgangsmonomers enthalten muß, das eine größere Funktionalität als 2 aufweist, wenn es erwünscht ist, daß die Mikroteilchen vernetzt sind.

In all den oben beschriebenen Dispersionspolymerisationsverfahren ist das amphipathische Stabilisierungsmittel ein Stoff, dessen Molekül eine polymere Komponente enthält, die durch die Flüssigkeit solvatisiert wird, in welcher die Dispersion hergestellt wird, und eine weitere Komponente enthält, die durch diese Flüssigkeit verhältnismäßig wenig solvatisierbar ist und die mit den gebildeten Polymerteilchen assoziieren kann. Ein solches Stabilisierungsmittel ist insgesamt in der Dispersionsflüssigkeit löslich, jedoch wird die resultierende Lösung üblicherweise sowohl einzelne Moleküle als auch mizelläre Molekülaggregate im Gleichgewicht miteinander enthalten. Die Stabilisierungsmitteltype, die für die Verwendung gemäß der Erfindung bevorzugt wird, ist ein Block- oder Pfropfmischpolymer, das zwei Typen von polymeren Komponenten enthält: eine Type besteht, wie oben festgestellt, aus Polymerketten, die durch die Dispersionsflüssigkeit solvatisierbar sind, und die andere Type besteht aus Polymerketten anderer Polarität als die erste Type, die demgemäß durch die Flüssigkeit nicht solvatisierbar sind und die mit den Polymermikroteilchen verankert werden können.

Eine besonders brauchbare Form solcher Stabilisierungsmittel ist ein Pfropfmischpolymer, das ein Polymergerüst aufweist, welches die nicht-solvatisierbare oder "Verankerungskomponente" ist, und eine Vielzahl von solvatisierbaren Polymerketten besitzt, die von dem Gerüst abhängen. Geeignete Beispiele für solche Pfropfmischpolymere sind solche, in denen das Gerüst aus einer Acrylpolymerkette besteht, die sich überwiegend von Methylmethacrylat ableitet, und in welchen die abhängenden Ketten Reste von Poly-(12-hydroxystearinsäure) sind, die leicht durch ein aliphatisches Kohlenwasserstoffmedium solvatisierbar sind. Diese Mischpolymere können beispielsweise dadurch herge-

stellt werden, daß man zunächst Poly-(12-hydroxystearinsäure) mit Glycidylacrylat oder Glycidylmethacrylat umsetzt, wobei die endständige Gruppe  $\text{-COOH}$  in der polymeren Säure in ein Esterderivat überführt wird, das eine polymerisierbare ungesättigte Gruppierung enthält, und daß man hierauf dieses Derivat mit Methylmethacrylat und gegebenenfalls zusammen mit kleineren Mengen anderer mischpolymerisierbarer Monomere mischpolymerisiert. Durch Verwendung von Acrylsäure oder Methacrylsäure als untergeordnete Comonomere ist es möglich, Carboxylgruppen in die Gerüstkette des Pfropfmischpolymers einzuverleiben, was insofern zu nützlichen Resultaten führt, als das Gerüst dadurch polarer gemacht wird, als es der Fall ist, wenn es nur aus Methylmethacrylateinheiten alleine besteht. Diese erhöhte Polarität hat zur Folge, daß das Gerüst durch ein nicht-polares Verdünnungsmittel, wie z.B. einem aliphatischen Kohlenwasserstoff, noch weniger solvatisierbar wird, und infolgedessen die Kraft verstärkt, mit der es mit dem Mikroteilchen verankert wird.

Zwar wird es bevorzugt, die Polymermikroteilchen mit Hilfe eines Dispersionspolymerisationsverfahrens, wie oben beschrieben, herzustellen, jedoch kann es nötig sein, die so erhaltenen Teilchen einer weiteren Behandlung zu unterwerfen, um sie für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet zu machen. Diese Notwendigkeit kann sich aus folgendem Grund ergeben. Die zweckmäßigsten inerten Flüssigkeiten, in denen die Dispersionspolymerisationen ausgeführt werden, sind Flüssigkeiten niedriger Polarität, wie z.B. aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe oder Gemische davon. Der Grund hierfür liegt darin, daß solche Flüssigkeiten für die Hauptzahl der Polymere Nichtlöser sind, ob es sich nun um Additions- oder Kondensationspolymere handelt, weshalb die Möglichkeit besteht, unter einer weiten Anzahl von Polymer- und Mischpolymerzusammensetzungen auszuwählen, je nach den Eigenschaften, welche die Mikroteilchen besitzen sollen. Aus der obigen Diskussion geht aber hervor, daß sterische Stabilisierungsmittel, die sich für die Stabilisierung der Mikroteilchen in einer einfachen wenig polaren Flüssigkeit eignen, keine wirksame Stabilisierung mehr ergeben, wenn sie

in die Lösung des filmbildenden Polymers (A) in dem flüssigen Verdünnungsmittel (B) gebracht werden. Ein anderer wichtiger Faktor besteht darin, daß (B) aller Wahrscheinlichkeit nach eine Flüssigkeit mit verhältnismäßig hoher Polarität ist, wenn es sich um die Herstellung von Automobillacken handelt, und ein anderer, vielleicht noch wichtigerer Faktor liegt darin, daß die Polymermoleküle (A) mit den Ketten des Stabilisierungsmittels um die Solvatisierungswirkung des Verdünnungsmittels konkurrieren werden. Die Folge davon ist, daß die Überführung der Mikroteilchen in eine neue Umgebung ihre Destabilisierung und Ausflockung zur Folge hat.

Es wird deshalb gemäß der Erfindung bevorzugt, daß Mikroteilchen, die durch ein Dispersionspolymerisationsverfahren hergestellt worden sind, weiter mit einem Polymer assoziiert werden, das in dem flüchtigen organischen flüssigen Bestandteil (B) der Grundbeschichtungszusammensetzung löslich und auch mit dem filmbildenden Polymerbestandteil (A) verträglich ist. Dieses weitere Polymer, das in der Folge als "Hilfspolymer" bezeichnet wird, ist weitgehend unvernetzt. Es wird angenommen, daß, wenn die Mikroteilchen, die mit einem solchen Hilfspolymer assoziiert sind, in die höherpolare Umgebung der Lösung des filmbildenden Polymers (A) in der organischen Flüssigkeit (B) eingeführt werden, die Ketten des Hilfspolymeres nunmehr solvatisiert werden und zumindest teilweise vom ursprünglichen amphipathischen Stabilisator die Funktion der Aufrechterhaltung der Mikroteilchen in einem entflockten dispersen Zustand übernehmen. Der Bereich der Erfindung ist jedoch nicht davon abhängig, ob diese Annahme stimmt oder nicht. Die Mikroteilchen werden am besten dadurch mit dem Hilfspolymer assoziiert, daß man an die Dispersionspolymerisation unmittelbar eine Polymerisation eines weiteren Monomers, aus dem sich das Hilfspolymer ableiten soll, in dem ursprünglichen inerten flüssigen Medium und in Gegenwart des ursprünglichen Stabilisierungsmittels anfügt.

Im allgemeinen muß das Hilfspolymer eine solche Zusammensetzung aufweisen, daß es mit dem filmbildenden Polymer (A) und einem gegebenenfalls anwesenden Vernetzungsmittel für dieses Polymer ver-

träglich ist. In der Tat kann es mit diesem Polymer identisch sein und in gewissen Fällen kann es, wie weiter unten beschrieben ist, dieses sogar vollständig ersetzen. Das Monomer oder die Monomere, aus denen das Hilfspolymer hergestellt werden soll, wird unter Beachtung dieses Erfordernisses ausgewählt, wie es für einen Fachmann auf diesem Gebiet offenkundig ist.

Durch Einführung der Mikroteilchen, die mit dem Hilfspolymer in der obigen Weise assoziiert sind, in die Lösung des Polymers (A) in der Flüssigkeit (B) wird ein Teil des Hilfspolymers durch dieses polarere Medium weggelöst, jedoch wird angenommen, daß ein beträchtlicher Anteil der Hilfspolymerketten an den Mikroteilchen verankert bleibt (obwohl sie nunmehr durch das Medium solvatisiert sind), beispielsweise aufgrund der Tatsache, daß sie mit den Ketten des Polymers der Mikroteilchen während ihrer Herstellung verschlungen werden, oder aufgrund einer tatsächlichen Aufpfropfung auf diese Ketten. Ggf. kann die Stabilität der behandelten Mikroteilchen in dem polareren Medium dadurch verbessert werden, daß man sicherstellt, daß kovalente Bindungen zwischen den Ketten des Hilfspolymers und solchen der Mikroteilchen entwickelt werden. Dies kann beispielsweise dadurch erfolgen, daß man eine ungesättigte Carbonsäure in die Monomere einverleibt, aus denen das Hilfspolymer hergestellt wird. Die Carboxylgruppen, die so einverleibt werden, sind dazu fähig, mit Epoxidgruppen zu reagieren, die in den Mikroteilchen als Folge der Verwendung eines leichten Überschusses der letzteren Gruppen zur Vernetzung dieses Polymers durch Reaktion mit Carboxylgruppen in der oben beschriebenen Weise anwesend sind.

Die Einverleibung der Mikroteilchen, die durch Dispersionspolymerisation hergestellt worden sind, in die Grundbeschichtungszusammensetzung kann auf verschiedenen Wegen erreicht werden. In dem Fall, in dem die Mikroteilchen mit dem Hilfspolymer behandelt worden sind, kann es einfach ausreichen, starke Lösungsmittel zur Dispersion der auf diese Weise behandelten Mikroteilchen zuzugeben, wobei ausreichend vom Hilfspolymer von den behandelten Mikroteil-